PCT/JP00/02515

4

# 日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

18.04.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

1999年 4月19日

REC'D 0 5 JUN 2000

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許顯第110592号

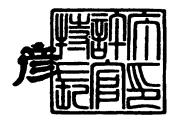
東レ株式会社

# PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月19日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office 近藤隆



出証番号 出証特2000-3037012

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E20640-A

【提出日】 平成11年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 杉井 光

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 琴浦 正晃

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事

業場内

【氏名】 恒川 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】 ポリエステルフィルム

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】幅方向の下記条件における寸法変化率(A)が-0.3%以上から0%以下の範囲であることを特徴とするポリエステルフィルム。

条件:温度49℃、湿度90%RH、荷重32MPa(長手方向)、処理時間72時間。

【請求項2】請求項1の条件における幅方向の寸法変化率(A)と長手方向の寸法変化率(B)の絶対値の比(|A|/|B|)が、0.1以上から1.0以下の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】幅方向の100℃の熱収縮率が、0%以上から0.5%以下の 範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリエステルフィ ルム。

【請求項4】長手方向と幅方向の弾性率の和が12GPa以上であることを 特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項5】ポリエステルフィルムの長手方向の厚みむらが、5%以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】広角X線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転したときに得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回析ピークの円周方向の半価幅が55度以上から85度以下の範囲であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、従来のポリエステルフィルムの物性・品質を向上させたフィルム、 具体的には、寸法安定性が良好で、厚みむらが小さい、物性の均質性に優れた、 磁気記録媒体用、プリンタリボン用、コンデンサー用などとして好適なポリエス テルフィルムに関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

ポリエステルフィルムはその優れた熱特性、寸法安定性及び機械特性から各種 用途に使用されているが、特に磁気テープ用などのベースフィルムとして、その 有用性は周知である。近年、磁気テープは機材の軽量化、小型化と長時間記録化 のためにベースフィルムの一層の薄膜化と高密度記録化が要求されており、張力 によるテープの伸び変形、フィルム加工時の寸法安定性、磁気テープとしたとき の走行耐久性および保存安定性の改善要求がますます強くなっている。また、熱 転写リボン用、コンデンサー用においても薄膜化の傾向が近年、非常に強くなっ ている。しかしながら、薄膜化すると機械的強度が不十分となってフィルムの腰 の強さが弱くなったり、伸びやすくなる為、例えば磁気テープ用途ではテープダ メージを受けやすくなったり、ヘッドタッチが悪化し電磁変換特性が低下する。 また、熱転写リボン用途では、印字する際のリボンの平坦性が保たれず印字ムラ や過転写が生じ、コンデンサー用途では、絶縁破壊電圧が低下するといったよう な問題点がある。

[0003]

上記の要求に応え得るベースフィルムとして、従来からアラミドフィルムが、 強度、寸法安定性の点から使用されている。高価格でコストの点では不利である が、代替品が無いため、使用されているのが現状である。

[0004]

一方、従来技術で得られている高強度化ポリエステルフィルム(例えば、特公昭42-9270号公報、特公昭43-3040号公報、特公昭46-1119 号公報、特公昭46-1120号公報、特開昭50-133276号公報、特開昭55-22915号公報等のフィルム)では、

- (1) 使用時にテープが切断する、
- (2) 幅方向の剛性不足によりエッジダメージが発生する、
- (3) 応力伸び変形あるいは環境条件によって寸法変化し、記録トラックにずれが生じて記録再生時にエラーが発生する、

2

(4) 強度が不十分で薄膜対応が難しく、所望の磁気変換特性が得られない、 等の問題があり、大容量の高密度磁気記録テープへの適用に際して多くの課題が 残されているのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果、達成されたものである。

[0006]

すなわち、本発明の目的は、フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久 性および保存安定性に優れたポリエステルフィルムを提供することにある。

[0007]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステルフィルムの使用環境を想定した温湿度条件下での幅方向の寸法変化率の値が特定の範囲に入っていることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008]

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のポリエステルフィルムは、幅方向の下記条件における寸法変化率(A)が-0.3%以上から0%以下の範囲であることを特徴とするポリエステルフィルムである。

[0009]

条件:温度49℃、湿度90%RH、荷重32MPa、処理時間72時間。

[0010]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0011]

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸脂環族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸とジオールを主たる構成成分とするポリエステルである。芳香族ジカルボン酸成分としては例えば、テレ

つなル酸、イソフタル酸、フタル酸、1、4ーナフタレンジカルボン酸、1,5 -ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフ ェニルジカルボン酸、4,4'ージフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'ー ジフェニルスルホンジカルボン酸等を用いることができ、なかでも好ましくは、 テレフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸を用いることができ る。脂環族ジカルボン酸成分としては例えば、シクロヘキサンジカルボン酸など を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては例えば、アジピン酸、 スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を用いることができる。これらの 酸成分は一種のみ用いてもよく、二種以上併用してもよく、さらには、ヒドロキ シエトキシ安息香酸などのオキシ酸等を一部共重合してもよい。また、ジオール 成分としては例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3 **-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3ーブタンジオール、」1 ,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール** 、 1、 2 -シクロヘキサンジメタノール、 1, 3 -シクロヘキサンジメタノール **.1.4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレン** グリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2'ービス(4'ーβーヒドロキ シエトキシフェニル)プロパン等を用いることができ、なかでも好ましくは、エ チレングリコール、1,4ーブタンジオール、1,4ーシクロヘキサンジメタノ ール、ジエチレングリコール等を用いることができ、特に好ましくは、エチレン グリコール等を用いることができる。これらのジオール成分は一種のみ用いても よく、二種以上併用してもよい。また、ポリエステルにはトリメリット酸、ピロ メリット酸、グリセロール、ペンタエリスリトール、2,4 ージオキシ安息香酸 、ラウリルアルコール、イソシアン酸フェニル等の単官能化合物等の他の化合物 を、ポリマーが実質的に線上である範囲内で共重合されていてもよい。

#### [0012]

本発明のポリエステルフィルムは、温度49℃、湿度90%RH、荷重32M Pa(長手方向)、72時間処理での幅方向の寸法変化率(A)が、-0.3% 以上から0%以下の範囲であることが必要である。ここでマイナスは収縮してい ることをあらわしている。さらに好ましくは、-0.25%以上から0%以下、 最も好ましくは-0.2%以上から0%以下の範囲である。寸法変化率(A)が0%より大きくなると、テープ加工時にしわが発生する。また、寸法変化率(A)が-0.3%より小さくなると、テープ加工時に幅方向の収縮が起こり、寸法安定性が悪化する。また、テープの走行耐久性などが悪化したり、ドロップアウトが多発するなど、データの保存性が悪化する。

#### [0013]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、幅方向の寸法変化率 (A) と長手方向の寸法変化率 (B) の絶対値の比 (|A|/|B|)が、0.1以上から1.0以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは0.2以上から0.9以下、最も好ましくは0.3以上から0.8以下の範囲である。寸法変化率比 (|A|/|B|)は、張力によるテープの伸び変形抑制や、走行耐久性の観点から0.1以上が好ましい。また、寸法変化率比 (|A|/|B|)は、ドロップアウトなどのデータの保存性の観点から1.0以下が好ましい。

#### [0014]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、幅方向の100℃熱収縮率が、0%以上から0.5%以下の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは0%以上から0.4%以下、最も好ましくは0%以上から0.3%以下の範囲である。テープ加工時のしわ発生抑制の観点からは0%以上であることが好ましく、データの保存性などの観点からは、0.5%以下であることが好ましい

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、長手方向と幅方向の弾性率の和が12GPa以上であることが好ましい。さらに好ましくは13GPa以上、最も好ましくは14GPa以上である。走行耐久性、保存性、オフトラックの観点から、弾性率の和は12GPa以上であることが好ましい。

#### [0015]

本発明のポリエステルフィルムは、最近の用途においては、ハードウェアの高性能化により、特に高度な厚み均一性が要求されつつある。そのため、特に限定されないが、ポリエステルフィルムの長手方向の厚みむらが5%以下であることが好ましい。さらに好ましくは4%以下、より好ましくは2%以下である。フィ

ルムの厚い部分と薄い部分の厚みの差が小さく、物性の差を小さくする観点からポリエステルフィルムの長手方向の厚みむらは、5%以下であることが好ましい。例えば、磁気材料用途では、走行耐久性の向上、片伸びの抑制、フィルムにコーティングなどの加工処理、あるいは、一定幅へのスリット処理など二次加工をする際の蛇行や巻き乱れなどのトラブル防止、感熱孔版原紙やプリンターリボンなどの用途では、印字後の印字濃度のむらにより、仕上がりが不鮮明になることの防止、電気絶縁やコンデンサーの用途では、フィルムの薄い部分での絶縁破壊の発生による、装置の故障防止の点からも、長手方向の厚みむらは小さいことが好ましい。

#### [0016]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、広角 X線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅が55度以上から85度以下の範囲であることが好ましい。ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅はポリエステルフィルムの結晶の配向の方向の分布の広がりを表すものであり、フィルムの引裂伝播抵抗が小さくなると起こる、テープ破断防止の観点から、半価幅は55度以上であることが好ましく、また、フィルムの面内の全方位に高強度であるフィルムを得る観点から、半価幅は85度以下であることが好ましい。ここで、ポリエステル主鎖方向の結晶面とは、広角 X線ディフラクトメータ法によって回折ピークとして検知される結晶面の中で、その法線がポリエステル主鎖方向に最も近い結晶面であり、ポリエチレンテレフタレート(以後、PETと略称)では(-105)面である。前記半価幅は、60度以上から83度以下の範囲がより好ましく、65度以上から80度以下の範囲が、本発明の効果を得る上で最も好ましい。

#### [0017]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、温度50℃、荷重28MPaの条件下で30分経時後のクリープコンプライアンスが、0.11GPa<sup>-1</sup>以上から0.35GPa<sup>-1</sup>以下の範囲が好ましい。本発明のクリープコンプライアンスは、テープの走行時あるいは保存時の張力によって起こるテープの伸

び変形抑制や、記録再生時のトラックずれ抑制の観点から0.35GPa<sup>-1</sup>以下が好ましい。また、これとは逆にクリープコンプライアンスは、テープ破断抑制の観点から0.11GPa<sup>-1</sup>以上が好ましい。クリープコンプライアンスは、さらに好ましくは0.13GPa-1以上から0.33GPa<sup>-1</sup>以下、最も好ましくは、0.15GPa<sup>-1</sup>以上から0.30GPa<sup>-1</sup>以下の範囲である。ここで、本発明のクリープコンプライアンスとは、「高分子化学序論(第2版)」((株))化学同人発行)p150に記載されたものである。

#### [0018]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、 1/2インチ幅の磁気テープに加工し、温湿度、張力負荷条件で走行させた時の、幅方向のオフトラックが  $1 \mu$  m以下であることが好ましい。また、最大寸法変化幅が、  $3 \mu$  m以下であることが好ましい。オフトラックについては、さらに好ましくは 0.  $8 \mu$  m以下、最も好ましくは 0.  $5 \mu$  m以下である。オフトラックは、テープの巻き姿、ドロップアウト抑制の観点から、  $1 \mu$  m以下であることが好ましい。最大寸法変化幅については、さらに好ましくは、  $2 \mu$  m以下、最も好ましくは 1.  $5 \mu$  m以下である。最大寸法変化幅についても、テープの走行耐久性やデータの保存性の観点から、 2.  $5 \mu$  m以下が好ましい。

#### [0019]

本発明のポリエステルフィルムにおいては、特に限定されないが、フィルムの厚み方向の屈折率(nZD)は、1.47以上から1.485以下、面配向係数(fn)は0.175以上から0.195以下の範囲が好ましい。本発明の厚み方向の屈折率(nZD)が1.485を越え、面配向係数(fn)が0.175未満の場合は、磁気テープの走行時に、テープにかかる応力による伸び変形が起こりやすくなり、トラックずれを起こしやすくなる。また厚み方向の屈折率(nZD)が1.47未満で、面配向係数(fn)が0.195を越える場合は、フィルムの引裂伝播抵抗が小さくなり、テープ破断が生じ易くなるので注意すべきである。本発明のフィルムの厚み方向の屈折率(nZD)は、1.473以上から1.482以下、面配向係数(fn)は0.18以上から0.193以下の範囲がより好ましい。

[0020]

本発明のポリエステルフィルムの密度は、1.  $395 \, \mathrm{g/cm^3}$  以上から1.  $405 \, \mathrm{g/cm^3}$  以下の範囲が好ましい。本発明のポリエステルフィルムの密度は十分構造固定し、テープの保存性を良好とする観点からは、1.  $39 \, \mathrm{g/cm^3}$  以上が好ましく、また、フィルムの引裂伝播抵抗を維持し、テープ切断を抑制する観点から、ポリエステルフィルムの密度は1.  $405 \, \mathrm{g/cm^3}$  以下が好ましい。

# [0021]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、温度膨張係数( $\alpha$ )が、 $-10\times10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以上から $10\times10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以下の範囲にあることが好ましい。

#### [0022]

ここで、-(マイナス)は収縮することを示している。さらに好ましくは、-8× $10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以上から 8× $10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以下、最も好ましくは、-5× $10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以上から 5× $10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以下の範囲である。温湿度条件下での寸法安定性の観点からは、温度膨張係数は、-10× $10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以上から $10\times10^{-6}$ (/ $\mathbb C$ )以下の範囲にあることが好ましい。

#### [0023]

また、湿度膨張係数  $(\beta)$  は、特に限定されないが、 $-2 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以上から  $15 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以下の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、 $-1 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以上から  $10 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以下 、最も好ましくは、 $0 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以上から  $5 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以下の範囲である。温度膨張係数と同様、湿度膨張係数も温湿度条件下での寸法安定性の観点から、 $-2 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以上から  $15 \times 10^{-6}$  (/%RH ) 以下の範囲にあることが好ましい。

#### [0024]

本発明のポリエステルフィルムは、特に限定されないが、誘電正接( $tan\delta$ )の立ち上がり温度が、95 C 以上であることが好ましい。 さらに好ましくは、100 C 以上、最も好ましくは 105 C 以上である。  $tan\delta$  立ち上がり温度は

#### 特平11-110592

分子鎖が動き始める温度を示しており、高いほど好ましい。寸法安定性の観点からは、 t a n δ 立ち上がり温度は、 9 5 ℃以上であることが好ましい。

#### [0025]

次に本発明のポリエステルフィルムの製造法について説明する。但し、本発明の要旨を越えない限り、本発明は以下の説明によって限定されるものでないことは無論である。

#### [0026]

本発明のポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂を溶融成形したシートを 、長手方向と幅方向に逐次二軸延伸または/および同時二軸延伸により延伸配向 を付与したフィルムであり、二軸延伸を多段階の温度で順次に延伸を重ねて、高 度に配向させることにより得られる。

#### [0027]

以下では、まず好ましい製造法をポリエチレンテレフタレート(以後、PETと略称)フィルムの逐次二軸延伸を具体例として説明する。

#### [0028]

PETのペレット(固有粘度:0.65d1/g、ガラス転移温度Tg:75 ℃、融点:255℃)を真空下で十分に乾燥して、270~300℃の温度に加熱された押出機に供給し、T型口金よりシート状に押し出す。この溶融されたシートを、表面温度10~40℃に冷却されたドラム上に静電気力で密着させて冷却固化し、無配向状態のポリエステルフィルムを得る。

#### [0029]

このポリエステルフィルムを、下記(1)、(2)のような製膜方法でフィルムを延伸、熱固定する。

#### [0030]

(1)無配向状態のポリエステルフィルムを十分加熱された数本のロール上を 通過させて十分加熱した後、ロールの周速差を利用して縦方向に延伸する。延伸 温度はポリエステルのガラス転移温度(Tg)+30 $\mathbb{C}$ ~(Tg)+70 $\mathbb{C}$ が好 ましく、より好ましくは延伸温度が(Tg)+35 $\mathbb{C}$ ~(Tg)+65 $\mathbb{C}$ で延伸 することである。延伸倍率は、3~7倍、好ましくは、3.5倍~6倍である。 高倍率延伸を行う観点から、延伸温度がポリエステルのガラス転移温度(Tg) +30℃以上であることが好ましく、分子を有効に配向させて高弾性フィルムを 得る観点から、ガラス転移温度(Tg)+70℃以下の延伸温度が好ましい。

[0031]

次に、得られた縦延伸後のフィルムを続いて横方向に延伸する。横方向への延伸方法としては、ステンターなどを用いて行う。延伸温度は先の縦延伸温度と同様にポリエステルのガラス転移温度(Tg)+30℃~(Tg)+70℃で延伸されることが好ましく、より好ましくは延伸温度が(Tg)+35℃~(Tg)+65℃の範囲である。延伸倍率は、3~7倍、好ましくは、3.5倍~6倍である。このあとさらに、再縦あるいは/および再横延伸を行ってもよいし、熱固定工程において、少なくとも1ゾーン以上で1~2倍延伸してもよい。横延伸条件も縦延伸条件と同様に、高倍率延伸を行う観点から、延伸温度がポリエステルのガラス転移温度(Tg)+30℃以下であることが好ましく、分子を有効に配向させる観点から、ガラス転移温度(Tg)+70℃以下の延伸温度が好ましい

[0032]

熱固定温度は190C~220Cが好ましく、さらに好ましくは、205C~220C、幅方向の弛緩率は、好ましくは、3~10%、さらに好ましくは、5~8%である。寸法安定性の観点から、熱固定温度は、205C以上、弛緩率は5%以上が好ましい。

[0033]

(2)無配向状態のポリエステルフィルムをまず縦方向に延伸する。ポリエステルフィルムを十分加熱された数本のロール上を通過させて十分加熱した後、ロールの周速差を利用して縦方向に延伸する。延伸温度はポリエステルのガラス転移温度(Tg)~(Tg)+60℃、延伸倍率は1.2倍~3倍の範囲で延伸されることが好ましく、より好ましくは延伸温度が(Tg)+15℃~(Tg)+45℃、延伸倍率が1.5倍~2.5倍の範囲である。

[0034]

得られた縦延伸後のフィルムを続いて横方向に延伸する。横方向への延伸方法

としては、公知のステンターを用いて行う。横延伸温度(T1)は先の縦延伸温度と同様にポリエステルのガラス転移温度(Tg)~(Tg)+60℃、延伸倍率が1. 2倍~3倍の範囲で延伸されることが好ましく、より好ましくは延伸温度が(Tg)+15℃~(Tg)+45℃、延伸倍率が1. 5倍~2. 5倍の範囲である。

#### [0035]

このようにして得られた縦横二軸延伸フィルムの複屈折(Δn)は、0~0.02の範囲、好ましくは0~0.01の範囲であることが好ましい。複屈折が上記範囲内である場合は、フィルム縦方向および横方向にバランスのとれた機械強度や優れた熱収縮特性を有するフィルムを得ることができる。また、複屈折率が0.02を超える場合は、延伸性が悪化し、また上記のようなバランスのとれた械強度や優れた熱収縮特性を有するフィルムを得ることができない。

#### [0036]

上記のようにして得られた縦横二軸延伸フィルムを同一ステンター内で横方向に再横延伸する。再延伸温度(T 2)は先の横延伸温度(T 1)-10℃~(T 1)-50℃、延伸倍率は1.2~4倍の範囲で行うことにより、横方向に無理なく延伸でき、横方向の機械強度を向上させることができ、また横延伸後に再縦延伸、再々横延伸を行う場合の延伸性も良好となるので好ましい。より好ましくは延伸温度が先の横延伸温度(T 1)-20℃~(T 1)-40℃、延伸倍率が2~3倍の範囲である。また、横延伸後に必要に応じて熱処理を行うこともできる。

#### [0037]

さらに上記のようにして得られたフィルムを再縦延伸する。延伸温度は先の再 横延伸温度(T2)~(T2)+60℃、延伸倍率は1.2~6倍の範囲で行う ことにより、縦方向に好適な配向が付与され縦横バランスのとれたフィルムとな るので好ましい。より好ましくは延伸温度が先の再横延伸温度(T2)+5℃~ (T2)+55℃、延伸倍率は2~5倍の範囲である。また、再縦延伸を行うに 際して上記延伸温度、倍率の範囲内であれば1段階の延伸でも、2段階以上の温 度勾配をつけた多段延伸でもよい。 [0038]

また、本発明では、再縦延伸後、再々横延伸を行うこともできる。再々横延伸は、延伸温度が先の再縦延伸温度~ポリエステルの融解温度(T m) − 20℃、延伸倍率が1.05倍~3倍の範囲で行うことが好ましい。

[0039]

このようにして得られたポリエステルフィルムは、平面性、熱寸法安定性を付与するために、弛緩下で熱固定が施され、均一に徐冷後室温まで冷やして巻き取られる。熱固定温度は190  $\mathbb{C}\sim 220$   $\mathbb{C}$  が好ましく、さらに好ましくは、20  $\mathbb{C}\sim 220$   $\mathbb{C}$  、幅方向の弛緩率は、好ましくは、 $3\sim 10$  %、さらに好ましくは、 $5\sim 8$  %である。寸法安定性の観点から、熱固定温度は、205  $\mathbb{C}$  以上、弛緩率は5 %以上が好ましい。

[0040]

【実施例】

以下、次に本発明の効果をより明確にするために実施例、比較例を示す。

[0041]

なお、ここで用いた物性の測定方法と効果の評価方法は次のとおりである。

[0042]

【物件の測定方法ならびに効果の評価方法】

(1) 寸法変化率(A) (%)

サンプルサイズ:長手方向 100mm、幅方向 30mm

上記サンプルを、23  $\mathbb C$ 、65  $\mathbb R$   $\mathbb$ 

[0043]

寸法変化率 (A) (%) = [(L1-L0)/L0]×100

(2) 熱収縮率

JIS-C2318に従って、測定した。

[0044]

試料サイズ:幅10mm、標線間隔150mm

測定条件:温度100℃、処理時間30分、無荷重状態

100℃熱収縮率を次式より求めた。

[0045]

熱収縮率 (%) =  $[(L0-L)/L0] \times 100$ 

L0:加熱処理前の標線間隔

L:加熱処理後の標線間隔

#### (3) 弹性率

ASTM-D882に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件とした。

[0046]

測定装置:オリエンテック(株)製フィルム強伸度自動測定装置

"FVDDDAMF/RTA-100"

試料サイズ:幅10mm×試長間100mm、

引張り速度:200mm/分

測定環境:温度23℃、湿度65%RH

#### (4) フィルム厚みむら(%)

アンリツ株式会社製フィルムシックネステスタ KG601Aおよび電子マイクロメータ K306Cを用い、フィルムの長手方向に30mm幅、2m長さにサンプリングしたフィルムを連続的に厚みを測定する。ただし、厚みむらは、一番最初に延伸された方向に測定するものとする。フィルムの搬送速度は3m/分とした。2m長での厚み最大値Tmax(μm)、最小値Tmin(μm)から

R = T m a x - T m i n

を求め、Rと2m長の平均厚みTave (μm)から

厚みむら (%) = (R/Tave) ×100

として求めた。

(5) 広角 X 線回折法によるフィルムの結晶面回折ピークの円周方向の半価幅 X 線回折装置 ((株)理学電機社製 4036A2型(管球型))を用いて下記の条件で、ディフラクトメータ法により測定した。

[0047]

X線回折装置 (株)理学電機社製 4036A2型(管球型)

X線源 :CuKα線 (Niフィルター使用)

出力 : 40kV 20mA

ゴニオメータ (株)理学電機社製

検出器 :シンチレーションカウンター

計数記録装置 (株) 理学電機社製 RAD-C型

 $2\theta/\theta$ スキャンで得られた結晶面の回折ピーク位置に、 $2cm\times2cm$ に切り出して、方向をそろえて重ね合わせた試料およびカウンターを固定し、試料を面内回転させることにより円周方向のプロファイルを得る( $\beta$ スキャン)。  $\beta$ スキャンで得られたピークプロファイルのうち、ピークの両端の谷部分をバックグランドとして、ピークの半価幅(deg)を計算した。

# (6) 温度膨張係数 (/℃)

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工 (株) 製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした

15%RHの条件下、0.5gの荷重をフィルムにかけて、温度を室温(<math>23%)から50%まで上昇させた後、いったん、室温まで温度を戻した。その後、再度温度を室温から50%まで上昇させた。その時の、30%から40%までのフィルムの変位量( $\Delta L \mu m$ )を測定した。フィルムの変位量は、カノープス電子(株) 製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気(株) 製N-YナルコンピューターPC-9801により求め、次式から温度膨張係数を算出した

[0048]

温度膨張係数= (ΔL/15×103)/(40-30)

(7) 湿度膨張係数(/%RH)

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工

(株) 製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした

室温 (23℃) 下で、湿度を10%RHから80%RHまで変化させ、変位量( ΔL μm) を測定した。フイルムの変位量は、カノープス電子(株) 製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気(株) 製パーソナルコンピューター PC-9801により求め、次式から湿度膨張係数を算出した。

[0049]

温度膨張係数= (ΔL/15×103)/(80-10)

(8) 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

JIS-K7112の密度勾配管法により、臭化ナトリウム水溶液を用いてフィルムの密度を測定した。また、この密度を用いて、ポリエステルの結晶密度、非晶密度から次式で結晶化度(%)を求めた。

[0050]

結晶化度(%)=

[(フイルム密度-非晶密度)/(結晶密度-非晶密度)] ×100

PETの場合: 非晶密度: 1. 335g/cm<sup>3</sup>

結晶密度:1.455g/cm<sup>3</sup>

(9) t a n δ (誘電正接) 立ち上がり温度

"RHEOVIBRON" DDV-II-EA [非共振強制伸張振動型装置(株 ) ORIENTEC製]を用い、駆動周波数110Hz、測定温度領域:-13 0~230℃、窒素ガス気流中で実施した。詳細な測定条件を下記に記す。

[0051]

試料長 : 40 m m

試料幅 : 4 mm

振動変位(歪み):16 μm (片振幅)

初荷重 : 約15 g

昇温速度 :2℃/分

#### 特平11-110592

測定温度間隔 :2℃

測定方向 :長手方向 および幅方向

測定雰囲気 : 窒素ガス

試験室雰囲気 : 23±2℃、50±5%RH

(10) 屈折率および面配向係数 (fn)

屈折率は、JIS-K7105に規定された方法に従って、ナトリウムD線を 光源として、(株)アタゴ製のアッペ屈折率計4型を用いて測定した。なおマウント液はヨウ化メチレンを用いて、23℃、65%RHにて測定した。

[0052]

面配向係数(fn)は、測定した各屈折率から次式から求めた。

[0053]

面配向係数 (fn) = (nMD + nTD) / 2 - nZD

nMD:長手方向の屈折率

nTD:幅方向の屈折率

n Z D:厚み方向の屈折率

(11) ガラス転移温度Tg、融解温度Tm、

疑似等温法にて、下記装置および条件で比熱測定を行い、JIS K7121 従って決定した。

[0054]

装置:TA Instrument社製温度変調DSC

測定条件

加熱温度 : 270~570K(RCS冷却法)

温度校正: 高純度インジウムおよびスズの融点

温度変調振幅:±1℃

温度変調周期:60秒

昇温ステップ:5K

試料重量 :5 m g

試料容器 :アルミニウム製開放型容器(22mg)

参照容器 :アルミニウム製開放型容器 (18mg)

尚、ガラス転移温度は下記式により算出した。

[0055]

ガラス転移温度= (補外ガラス転移開始温度+補外ガラス転移終了温度) / 2 (12) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下式で計算した 値を用いた。すなわち、

 $n \times D / C = [\eta] + K [\eta] 2 \cdot C$ 

ここで、 $\eta$  s p = (溶液粘度/溶媒粘度) -1 であり、Cは溶媒100 m 1 あたりの溶解ポリマー重量(g/100 m 1、通常1. 2)、Kはハギンス定数(0. 343とする)である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位はd1/gである。

(13) クリープコンプライアンス

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工 (株) 製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした

[0056]

50℃、65%RHの条件下、28MPaの荷重をフィルムにかけて、30分間保ち、その時のフィルム伸び量を測定した。フィルムの伸縮量(%表示、ΔL)は、カノープス電子(株)製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気(株)製パーソナルコンピューターPC-9801により求め、次式からクリープコンプライアンスを算出した。

[0057]

上記で作成したカセットテープを、下記の条件で走行させたときの、幅方向の

#### 特平11-110592

寸法変化を常時読みとり、最大寸法変化幅および、走行前後でのオフトラックを 求めた。幅方向の寸法変化は、サーボからテープまでの距離(約1.5 mm)の 走行前後の距離の変化で表す。

[0058]

20℃、50% R H 条件下でのサーボからテープまでの距離: L 0

条件1:20℃、50%RH、張力 85g 走行回数 3回

条件2:20℃、50%RH、張力140g 走行回数 3回

条件3:40℃、60%RH、張力140g 走行回数 100回

条件4:20℃、50%RH、張力140g 走行回数 3回

条件5:20℃、50%RH、張力 85g 走行回数 3回

条件5で走行させた後、20℃、50%RHでのサーボからテープまでの距離

: L1

オフトラック= | L0-L1 |

#### (15) 磁気テープの走行耐久性および保存性

本発明のポリエステルフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料を塗布厚さ2. 0μmになるように塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組 成のバックコート層を形成した後、カレンダー処理した後、60℃で、48時間 キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチ幅にスリットし、磁気テープ として、長さ670m分を、カセットに組み込んでカセットテープとした。

#### (磁性塗料の組成)

・強磁性金属粉末 : 100重量部

・変成塩化ビニル共重合体 : 10重量部

・変成ポリウレタン : 10重量部

・ポリイソシアネート : 5重量部

・ステアリン酸 : 1.5 重量部

・オレイン酸 : 1 重量部

・カーボンブラック : 1 重量部

・アルミナ : 10重量部

・メチルエチルケトン : 75重量部

#### 特平11-110592

・シクロヘキサノン : 75重量部

・トルエン・ 75重量部

(バックコートの組成)

・カーボンブラック (平均粒径20 nm) : 95 重量部

・カーボンブラック(平均粒径280nm): 10重量部

· α アルミナ : 0.1 重量部

・変成ポリウレタン : 20重量部

・変成塩化ビニル共重合体 : 30重量部

・シクロヘキサノン : 200重量部

・メチルエチルケトン : 300重量部

・トルエン : 100重量部

作成したカセットテープを、Quantum社製 DLTIV Driveを用い、100時間走行させ、次の基準でテープの走行耐久性を評価した。

[0059]

〇:テープ端面の伸び、折れ曲がりがなく、削れ跡が見られない。

[0060]

△:テープ端面の伸び、折れ曲がりはないが、一部削れ跡が見られる。

[0061]

×:テープ端面の一部が伸び、ワカメ状の変形が見られ、削れ跡が見られる

[0062]

また、上記作成したカセットテープをQuantum社製 DLTIV Driveに、データを読み込んだ後、カセットテープを49℃、90%RHの雰囲気中に100時間保存した後、データを再生して次の基準で、テープの保存性を評価した。

[0063]

〇:トラックずれも無く、正常に再生した。

[0064]

△:テープ幅に異常が無いが、一部に読みとり不可が見られる。

[0065]

×:テープ幅に変化があり、読みとり不可が見られる。

# (16) フィルムの加工適性

500mm幅に巻き取られたフィルムを、アンワインダーから巻出しながら、 搬送速度20m/分で、井上金属工業株式会社製のオーブン処理装置に供給し、 180℃の熱処理を施して、100mの長さで巻き取った。その際に、蛇行など により、巻き取ったフィルムの端部が10mmを超えて突出して不揃いとなった ものを「×」、端部の突出が5mm以上、10mm以下のもの、また、5mm未 満であるが加工中にしわが観測されたものを「△」、端部の突出が5mm未満で あり、かつ加工中にしわが観測されなかったものを「○」とした。

#### 実施例1

押出機A, B2台を用い、280℃に加熱された押出機Aには、PETI(固 有粘度0.66、ガラス転移温度77℃、融解温度256℃、平均径0.07μ mの球状シリカ粒子0. 16重量%配合) のペレットを180℃で3時間真空乾 燥した後に供給し、同じく280℃に加熱された押出機Bには、PETII(固有 粘度 0. 6 5、ガラス転移温度 7 5℃、融解温度 2 5 5℃、平均径 0. 3 μ mの 球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%と平均径0.8μmの球状架橋ポリスチ レン粒子0.01重量%配合)のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に 供給し、Tダイ中で合流し(積層比 I / II = 1 0 / 1)、表面温度 2 5 ℃のキャ ストドラム上に静電気により密着させて冷却固化し積層未延伸フィルムを得た。 この積層未延伸フィルムの長手方向の屈折率は1.571、幅方向の屈折率は1 , 57、結晶化度は0.7%であった。この未延伸フィルムのエッジ部の最大厚 み (A) と幅方向中央部の厚み (B) の比 (A/B) は、3.9である。この未 延伸フィルムを加熱ロール群 (表面材質;シリコンゴム)で加熱して、表1に示 した温度、倍率で長手方向に延伸を行い冷却した(MD延伸1)。 このフィルム の両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した温度と倍率によ り、2段階で幅方向に延伸した(TD延伸1、2)。このフィルムを加熱金属ロ ールで加熱して、表2に示した温度と倍率で長手方向に延伸した(MD延伸2) 。次いで、このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き表1に示し た温度と倍率で2段階で幅方向に延伸し(TD延伸3)、引き続き210℃の温度で熱固定を施した後、150℃の冷却ゾーンで幅方向に5%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで幅方向に2.0%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温まで徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して4.3μmに合わせた。

[0066]

表1にフィルムの製造条件、表2に得られたフィルムの温湿度荷重負荷条件における幅方向の寸法変化率、その幅方向の寸法変化と長手方向の寸法変化の絶対値の比、幅方向の100℃熱収縮率、ヤング率、長手方向厚みむら、Pw1/PwT、円周方向の半価幅を示す。また、表3に得られたポリエステルフィルムの、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性を示す。表3に示したとおり、得られたポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

[0067]

【表1】

0.4

110

..

0.2

8

1.7

0.2

100

1.4

9.4

0.3

135

(%) (%)

<u>%</u>

2.0

100

5.0

4.0

120

4.5

3.5

120

4.0

4.0

135

5.0

3.5

135

4.5

2.0

110

**4**.0

位式/弛緩帯

2 欧阶目

克曼加里

寮1

但反/她被奉 1段階目 140 / 140 / Ç) 140 150 . 160 160 160 160 150 160 150 **多四条** 資源 <u>သ</u> 210 215 28 200 200 8 8 215 210 220 215 2.晚日班伸 直度 倍素 (生) 1.1  $1.15 \times 1.25$ 3  $1.1 \times 1.1$ 190 TDM番3 8 存 1段目延伸 1.1 1:2 1.7 Ξ Ξ <del>0</del> 158 රී. ම 190 රී. 福展 (<u>Q</u> 170 200 170 8 争 (世) :: 2 吸目延伸 Ξ 書川 整座 温度 <u>(ဍ</u> 130 MD矩件2 130 .1股目版件 年 (生) 1.5 3.5 1.6 3.5 国專门整 75 °C 3.3 × 3.3 福度 <u>ဂ</u> 150 2 8 50 55 170 8 争 (生) 1.4 3.5 TD版件2 3.5 (Q 首原 170 170 75 75 (生) 4.5 4.0 半 4.2 3.6 4.5 4.2 TD解容1 2.7 ~ × (a) 糧医 同時二輪 110 ℃ 2 115 145 93 93 140 145 98 3 146 布格 4.6 2.0 . 80 4.6 4.5 2.0 3.2 MD基件1 温度 (ဍ 135 140 110 98 146 93 21 95 97 135 比較例 5 光数包1 孔数 包3 光数您4 実施例 1 实施例2 東族的3 ហ 東施例4 資務室( 无数定 安斯安

MD:長宇方向 出

四郡二鶴所 : 液体循度 MD 液体倍率×TD 矩体倍衡

[0068]

【表2】

	TD寸法変化 (%)	TD/MD 寸法変化率比	TD100℃ 熱収箱率 (%)	ヤング章 (GPa) MD/TD	長手方向 厚みむら	円周方向の 半価幅 (度)
実施例1	-0.22	0.4	0.3	6.9/8.0	3.6	8 0
実施例2	-0.23	0.5	0.3.	6.8/5.4	2.4	50
実施例3	-0.29	9 .0	0.5	5.9/6.2	3.0	5 1
実施例4	-0.27	0.5	0.1	6.5/9.3	2.8	5 0
実施例5	-0.30	8 .0	0.3	9. 2/6. 8	3.0	5 0
実施例6	-0.26	2 .0	0.4	7. 3/7. 8	3.2	8 5
比較例1	-0.36	1.5	1.5	6.4/8.4	5.3	8 2
比較例2	-0.34	1.1	7 .0	6.6/6.0	ວ.	4 8
比較例3	-0.50	1.3	9 .0	6.0/4.9	6.8	4 5
比較例4	-0.35	1. 2	0.1	6.0/9.5	5.6	4 8
比較例 5	-0.44	1.1	0.3	8.8/7.0	6.2	4 5

表2

[0069]

【表3】

	クリーブコンプライアンス	オフトラック	最大寸法変化幅	走行耐久性	保存性	加工磁性
	(GP a ⁻¹) MD∕TD	(m m)	(m n)			
実施例1	0.32/0.20	0.5	1.8	0	0	0
実施例2	0.27/0.35	0.7	2. 1	0	0	0
実施例3	0.35/0.26	0.8	2.3	0	0	0
実施例4	0.34/0.26	6 .0	2.7	0	0	0
実施例5	0.25/0.34	6.0	2.9	0	0	0
実施例6	0.29/0.26	1.0	2.9	0	0	0
比較例1	0.36/0.21	1.3	. s	٥	×	×
比較例2	0. 23/0. 39	1.4	. s.	×	×	×
比較例3	0.40/0.43	2.3	3. B	×	×	×
比較例4	0. 41/0.27	2. 4	3.5	×	×	×
比較例 5	0.32/0.36	2.9	3. 7	×	×	×

表

[0070]

比較例1

150℃の冷却ゾーンで幅方向に2%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで幅方向に0.5%弛緩率で弛緩処理すること以外は、実施例1と同様に製膜した。

[0071]

実施例2、3

実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを加熱ロール群(表面材質;シリコンゴム)で加熱して、表1に示した温度、倍率で長手方向に延伸を行い冷却した。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した温度と倍率により、幅方向に延伸した。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して、表1に示した温度と倍率で長手方向に延伸した次いで、このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き表1に示した温度と倍率で幅方向に延伸した。あとは、実施例1と同様にして、表1に示した温度で熱固定、弛緩処理を行い、4.3μmのポリエステルフィルムを得た。

[0072]

表3に示したとおり、得られたポリエステルフィルムは、クリープコンプライ アンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れ ていた。

[0073]

比較例2

熱固定温度、弛緩処理条件を変更したこと以外は、実施例2と同様にしてポリエステルフィルムを得た。

[0074]

比較例3

実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。製膜は表1に示した条件に従って行い、4. 3  $\mu$  mのポリエステルフィルムを得た。

[0075]

実施例4、5

PETIを、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート(以後PENと略称) I (固有粘度 0.63、ガラス転移温度 125℃、融解温度 260

 $\mathbb{C}$ )に、PETIIをPENII(固有粘度 0. 6 4、ガラス転移温度 1 2 6  $\mathbb{C}$ 、融解温度 2 6 1  $\mathbb{C}$ )に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして積層未延伸フィルムを得た。製膜は表 1 に示した条件に従って行い、 4 . 3  $\mu$  mのポリエステルフィルムを得た。

[0076]

表3に示したとおり、得られたポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

[0077]

比較例4、5

熱固定温度、弛緩処理条件を変更したこと以外は、実施例4、5と同様にして ポリエステルフィルムを得た。

[0078]

実施例6

実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの両端部をクリップで把持して、同時二軸延伸テンターに導き、110℃の温度で、長手方向および幅方向に2倍の倍率に同時二軸延伸し、引続き、75℃の温度で長手方向および幅方向に3.3倍の倍率に同時二軸延伸を行った。この時の同時二軸延伸テンターの把持具のテンター入り口の温度は、100℃であった。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して、表1に示した温度と倍率で長手方向に延伸した次いで、このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き表1に示した温度と倍率で幅方向に延伸した。あとは、実施例1と同様にして、4.3μmのポリエステルフィルムを得た。

[0079]

表3に示したとおり、得られたポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

[0080]

【発明の効果】

### 特平11-110592

温度49℃、湿度90%RH、荷重32MPa(長手方向)、処理時間72時間における幅方向の寸法変化(A)が-0.3%以上から0%以下の範囲である本発明のポリエステルフィルムは、フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久性および保存安定性に優れ、その工業的価値は極めて高い。

#### 【書類名】 要約書

#### 【要約】

【課題】フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久性および保存安定性に優れたポリエステルフィルムを提供することにある。

【解決手段】温度49℃、湿度90%RH、荷重32MPa(長手方向)、 処理時間72時間における幅方向の寸法変化(A)が、-0.3%以上から0% 以下の範囲であることを特徴とするポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

# 出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日 [変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 氏 名 東レ株式会社